

(11) Patent Kokai No. : Hei 5[1993]-310810

(12) Patent Kokai Publication (A)

(19) Japanese Patent Office (JP)

(21) Patent Application No. : Hei 4[1992]-121978

(22) Patent Application Date : May 14, 1992

(43) Patent Kokai Publication Date : November 22, 1993

No. of Inventions : 3 (Total 5 pages in Japanese original)

Examination Request : Not requested

(51)	Int.Cl. <sup>5</sup>	ID Codes	Sequence	Nos. for Office Use	FI
	C 08 F	2/48	MDJ	7442-4J	
		220/12	MMC	7242-4J	
		220/18	MMG	7242-4J	
		220/28	MMV	7242-4J	
	C 09 J	4/02	JBL	7921-4J	

(54) [Title of the invention]

Photopolymerizable composition and production method of viscoelastic products  
(Hikarijugosei soseibutsu oyobi nendansai seihin no seizohoho)

(57) [Abstract]

[Purpose]

A photopolymerizable composition that contains photopolymerization initiator and substantially does not contain solvent and is used for production of viscoelastic products wherein said composition is a new type that can provide acryl group viscoelastic products which show excellent adhesion to PP curved plane, high temperature holding power, and SP pressure-sensitive adhesive force as well as high performance pressure-sensitive adhesive force to polyolefin.

[Constitution]

A photopolymerizable composition has characteristics as such that contains following (1), (2), (3), and (4): (1) isobornyl acrylate (a) 5 to 40 weight %; (2) at the least one type of acrylate group monomer (b) 20 to 93 weight % selected from group of alkyl ester (meth)acrylate of which alkyl group has 1 to 14 carbon atoms excluding said (a); (3) vinyl group monomer (2) with unsaturated double bonding 2 to 40 weight % that is copolymerizable with said (a) and said (b); and (4) photopolymerization initiator (d) 0.001 to 5 parts by weight based on total 100 parts by weight of said (a), said (b), and said (c).

- (71) Applicant 000002174  
Sekisui Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha  
4-4, 2-chome, Nishitenma, Kita-ku, Osaka-shi,  
Osaka-fu
- (72) Inventor  
Masakatsu Kashima  
8, Yawata-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto-shi,  
Kyoto-fu
- Akira Nakasuga  
51-10, Honyashiki, Enoshima-cho, Uji-shi, Kyoto-fu

Amendments: There are no amendments to this patent.

[note: All names, addresses, company names, and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified with numeral prefix or general form of plurality suffix. translator's note]

## [Claims]

## [Claim item 1]

A photopolymerizable composition has characteristics as such that contains following (1), (2), (3) and (4):

- (1) 5 to 40 weight % (a) isobornyl acrylate ,
- (2) 20 to 93 weight % at least one type of (b) acrylate monomer selected from group of alkyl ester acrylate and alkyl ester methacrylate of which alkyl group has 1 to 14 carbon atoms excluding said (a),
- (3) 2 to 40 weight % (c) vinyl group monomer with unsaturated double bonding and is copolymerizable with said (a) and said (b),
- (4) 0.001 to 5 parts by weight (d) photopolymerization initiator based on total 100 parts by weight said (a), said (b), and said (c).

## [Claim item 2]

A production method of acryl group viscoelastic products that irradiates UV ray to the photopolymerizable composition of the claim item 1.

## [Claim item 3]

Acryl group viscoelastic products prepared through the production method of claim item 2.

## [Detailed explanation of the invention]

[0001]

## [Field of industrial application]

The present invention relates to an acrylate group photopolymerizable composition; and in further detail, it relates to compounding of photopolymerizable composition that shows high performance under high speed reaction conditions, and viscoelastic products which are prepared from this.

[0002]

## [Prior art]

As well known viscoelastic products made of acryl group polymer, for instance, acryl group pressure-sensitive adhesive agents, acryl group pressure-sensitive adhesive tapes, acryl group pressure-sensitive adhesive sheets, double coated pressure-sensitive adhesive tapes, and pressure-sensitive processed products including foams may be mentioned.

[0003]

As acryl group pressure-sensitive adhesive agent has acryl group polymer as its main component, it shows excellent light resistance, weatherability, and oil resistance; and in addition, acryl group pressure-sensitive adhesive tapes with surface substrate of plastic film or paper are widely utilized as they show excellent pressure-sensitive adhesive performance including pressure-sensitive adhesive force and cohesive force, and anti-aging performance including heat resistance and weatherability.

[0004]

When an example of acryl group pressure-sensitive adhesive tape is explained as a representative of these viscoelastic products, said pressure-sensitive adhesive tape is generally prepared by coating or impregnating a pressure-sensitive adhesive solution prepared by a solution polymerization of monomer composition having the main components of acryl group monomers including alkyl ester acrylate and/or alkyl ester methacrylate with organic solvent or an emulsion prepared by emulsion polymerization in aqueous system on a substrate and by heating this to dry.

[0005]

Among above-explained production methods, when pressure-sensitive adhesive solution is used, enormous energy is consumed to high temperature dry pressure-sensitive adhesive solution that is either coated or impregnated on the substrate; and in addition, in order to prevent from atmospheric contamination by solvent, large scale of collection device is required. Above all, as solvent is flammable, sufficient level of safety device is required to maintain safety.

[0006]

On the one hand, when emulsion is used, it requires greater energy than the case of solvent in order to evaporate water; and in addition, water resistance declines from the standpoint of performance by an emulsifier that is mixed during polymerization. Above all, as water-soluble monomer can not be used, types of monomer which can be used are limited to show a defect of poor accommodation toward diversified needs required on the pressure-sensitive adhesive tapes.

[0007]

As a method that solves problems of tape production method explained above, a production method that first coats an acrylate group monomer on a substrate, and then, polymerize this acryl group monomer with light at site is proposed. According to this method, as disclosed in the Japanese Patent Applicants, Kokai Hei 1[1989]-121386 and Kokai Hei 2[1990]-18486, it is possible to produce pressure-sensitive adhesive tapes without use of solvent to solve said problem points which accompany use of organic solvent or water.

[0008]

[Subjects solved by the invention]

However, as these methods show a problem of hindered polymerization with oxygen, it is necessary to cover with light transmitting film or conduct a polymerization in an inert gas flow such as N<sub>2</sub>. Although said method to cover with light transmitting film may be ideal from the standpoint of not being affected by oxygen hindrance, it shows a defect of difficult in forming a thin film with uniform film thickness through shrinkage caused by polymerization. According to the latter polymerization in an inert gas flow presents a defect of tendency toward composition variation at surface layer portion by evaporation of monomer caused by gas flow to not able to provide constant level of surface pressure-sensitive adhesive performance of given viscoelastic product; and for instance, in the case of a viscoelastic product being a double coated pressure-sensitive adhesive tape, a defect of varied pressure-sensitive adhesive performance from front to back surfaces has been noted.

[0009]

In order to solve this subject, a method of replacing low boiling point monomer such as acrylic acid in the photopolymerizable composition with fairly high boiling point carboxyl group containing unsaturated monomer such as carboxyethyl acrylate has been proposed in the Japanese Patent Application No. Hei 3[1991]-7792.

[0010]

However, although the compound system that uses, for instance, N-vinyl pyrrolidone or carboxyethyl acrylate may solve above-explained problems and may show high performance on SP pressure-sensitive adhesive force, it shows a defect of not so good pressure-sensitive adhesive force to polyolefin such as PP or vinyl chloride. In order to solve this defect, despite of attempts to change the lamp intensity during photopolymerization of these compounding system or compounding ratio of N-vinyl pyrrolidone has been increased or decreased, no improvement on olefin adhesive properties has been noted.

[0011]

The purpose of the present invention is to offer a new type of photopolymerizable composition that contains photopolymerization initiator and substantially does not contain solvent and is used for viscoelastic product production and can provide acryl group viscoelastic products showing high performance on adhesive properties to PP curved plane, high temperature holding power to SP, and PP pressure-sensitive adhesive force in addition to high performance on pressure-sensitive adhesive force to polyolefin such as PP or vinyl chloride.

[0012]

One other purpose of present invention is to offer acryl group viscoelastic products using said photopolymerizable composition and production method of the same.

[0013]

After conducting vigorous studies, these inventors have completed present invention based on the finding that above-explained purposes may be attained through compounding of isobornyl acrylate as essential component to photopolymerizable monomer composition.

[0014]

[Measures used to solve the subjects]

That is to say, according to the present invention, it offers photopolymerizable composition with characteristics of containing following (1), (2), (3) and (4):

- (1) 5 to 40 weight % (a) isobornyl acrylate,
- (2) 20 to 93 weight % (b) at the least one type of acrylate group monomer selected from a group of alkyl ester acrylate and alkyl ester methacrylate of which alkyl group has 1 to 14 carbon atoms excluding said (a),
- (3) 2 to 40 weight % (c) vinyl group monomer with unsaturated double bonding that is copolymerizable with said (a) and said (b), and
- (4) 0.001 to 5 parts by weight (d) photopolymerization initiator based on total 100 parts by weight of said (a), said (b), and said (c).

[0015]

In addition, the present invention offers a production method of acryl group viscoelastic product prepared by irradiating UV ray on above-explained composition and acryl group viscoelastic product given by said production method.

[0016]

Each component that constitutes photopolymerizable composition of the present invention and photopolymerization of said composition are explained in detail below.

[0017] [isobornyl acrylate (a)]

This is an essential constitutional component of the present invention; and compounding ratio of isobornyl acrylate (a) is 5 to 40 weight %, or more preferably, 5 to 30 weight %.

[0018] [acrylate group monomer (b)]

This acrylate group monomer (b) is the main monomer component of present invention's composition; and it is used to produce already known acryl viscoelastic product through photopolymerization.

[0019]

As for the acrylate group monomer, alkyl ester acrylate or alkyl ester methacrylate of which alkyl group has 1 to 14, or more preferably, 4 to 12 carbon atoms may be used. Concrete examples of these acrylate group monomers include n-butyl (meth)acrylate, 2-ethyl hexyl (meth)acrylate, isooctyl (meth)acrylate, and isononyl (meth)acrylate.

[0020]

These monomers may be used either alone or as combination of more than two types. It is recommended to use alkyl ester acrylate of which homopolymer's glass transition temperature is lower than  $-50^{\circ}\text{C}$  as the main component and ester (meth)acrylate of lower alkyl group or vinyl group monomer shown below as comonomers.

[0021]

According to the present invention, compounding ratio of acrylate group monomer (b) is 20 to 93 weight %, or more preferably, 50 to 93 weight %.

[0022] [vinyl group monomer (c)]

As other vinyl group monomers which are copolymerizable with monomers of said (a) and said (b), for instance, acrylic acid, methacrylic acid, acrylamide, acrylonitrile, methacrylonitrile, N-substituted acryl amide, hydroxy ethyl acrylate, carboxy ethyl acrylate, N-vinyl pyrrolidone, maleic acid, itaconic acid, N-methylol acrylamide, and hydroxy ethyl methacrylate may be mentioned.

[0023]

Among these vinyl group monomers, acrylic acid and carboxyl group containing monofunctional ester acrylate are particularly recommended; and as such carboxyl group containing ester acrylates, esters of carboxy alkyl acrylate such as carboxyethyl acrylate or carboxy propyl acrylate; dicarboxylic acids such as w-carboxy-polycaprolactone monoacrylate, phthalic acid monohydroxy ethyl acrylate, or succinic acid monohydroxyethyl acrylate; and monohydroxy alkyl acrylate may be mentioned.

[0024]

In addition, as vinyl group monomers which form polymers with low glass transition temperature, vinyl group monomers including, for instance, tetrahydrofurfuryl acrylate, polyethylene glycol acrylate, polypropylene glycol acrylate, fluorine acrylate, and silicon acrylate may be used.

[0025]

These vinyl group monomers may be used either alone or as combinations of more than two types.

[0026]

According to the present invention, compounding ratio of vinyl group monomer (c) is 2 to 40 weight %, or more preferably, 2 to 20 weight %.

[0027] [photopolymerization initiator (d)]

As monofunctional photopolymerization initiators, for instance, acetophenone group initiators such as 4-(2-hydroxy ethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)ketone "Dalocure 2959: made by Merc Co."; alpha-hydroxy-alpha, alpha'-dimethyl acetophenone "Dalocure 1173: made by Merc Co."; methoxy acetophenone, 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone: benzoin ether group initiators such as benzoin ethyl ether, benzoin isopropyl ether: ketal group initiator such as benzyl dimethyl ketal; and others including ketone halide, acyl phosphonoxide, and acyl phosphonate may be mentioned.

[0028]

According to the present invention, compounding ratio of photopolymerization initiator (d) is 0.001 to 5 parts by weight, or more preferably, 0.1 to 2 parts by weight based on total 100 parts by weight monomers of said (a), said (b), and said (c).

[0029]

During photopolymerization reaction, when lamp intensity of light irradiation is under set conditions, molecular weight of obtained polymer is disproportional to the square root of rate of initiator that is compounded. In other words, molecular weight of subjected pressure-sensitive adhesive polymer may be controlled with the rate of initiator.

[0030] [crosslinking agent]

According to the photopolymerizable composition of the present invention, it is recommended to compound polyfunctional vinyl compound as a crosslinking agent along with above-explained photopolymerization initiator in order to increase heat resistance and high temperature cohesive force.



[0031]

As such crosslinking agents, for instance, hexane diol di(meth)acrylate, (poly)ethylene glycol di(meth)acrylate, (poly)propylene glycol di(meth)acrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate, pentaerithritol di(meth)acrylate, trimethylol propane tri(meth)acrylate, pentaerithritol tri(meth)acrylate, dipenta erithritol hexa(meth)acrylate, other epoxy acrylates, polyester acrylate, and urethane acrylate may be mentioned.

[0032]

Such crosslinking agents may be compounded generally at less than 5 parts by weight based on 100 parts by weight said monomer components. During photopolymerization reaction, crosslinking bonding occurs among polymer molecules to improve heat resistance of viscoelastic product. When viscoelastic product is a pressure-sensitive adhesive tape, cohesive force at high temperature increases to improve holding power at high temperature.

[0033] [Tackifiers]

It is recommended to compound tackifier resins in the photopolymerizable composition of the present invention.

[0034]

As tackifiers which may be used in the present invention, rosin group resin, modified rosin group resin, terpene resin, terpene phenol resin, aromatic group modified terpene resin, C<sub>5</sub> and C<sub>9</sub> group petroleum oil resin, cumaron resin, styrene group resin, and isoprene group resin may be mentioned.

[0035] [other additives]

It is all right to compound additives which are generally used including tackifier or thixotropic agent, bulk agent or filler in the photopolymerizable composition of the present invention.

[0036]

As tackifiers, acryl rubber, epichlorhydrin rubber, isoprene rubber, and butyl rubber may be used.

[0037]

As thixotropic agents, colloidal silica and polyvinyl pyrrolidone may be used.

[0038]

As bulk agents, calcium carbonate, titanium oxide, and clay may be used.

[0039]

As fillers, inorganic hollow bodies including glass balloons, alumina balloons, and ceramic balloons; organic spherical goods such as Nylon beads, acryl beads, and silicon beads; organic hollow bodies such as vinylidene chloride balloons and acryl balloons; and monofibers such as polyester, rayon, and Nylon may be used.

[0040] [photopolymerization processing conditions]

As a lamp that is used for light irradiation, the one showing emission distribution at the same region (lower than 400 nm) as light absorption wavelength of photopolymerization initiator may be used; and examples include low pressure mercury lamp, medium pressure mercury lamp, high pressure mercury lamp, super high pressure mercury lamp, chemical lamp, black light lamp, microwave excitation mercury lamp, and metal halide lamp. Among said examples, super high pressure mercury lamp emits light of active wavelength region of initiator with good efficiency, and it is preferable as it does not emit much light of short wavelength that reduces viscoelastic properties of obtained polymer by crosslinking or light of long wavelength that heats and evaporates reaction composition. In particular, effects of this lamp is displayed more prominently when using a so-called water-cooling type, that is to say, a jacket for circulating water is attached to a lamp.

[0041]

Irradiation intensity on the reactive composition by above-explained lamp is the factor that dominates polymerization degree of obtained polymer; and it is appropriately controlled according to the performance of subjected products. When an ordinary initiator of cleavage type having acetophenone group is compounded, intensity of light with wavelength region (although it varies according to initiators, light with 365 to 420 nm is generally used) that is effective for photodecomposition of that initiator is recommended to be within a range of 0.1 to 100 mW/cm<sup>2</sup>.

[0042]

The photopolymerization of the present invention is inhibited by oxygen in air or oxygen dissolved in reactive composition. And therefore, it is necessary to implement light irradiation with a measure that can erase reaction hindrance of oxygen. As one such measure, a method to block off contact with oxygen by covering the reactive composition with film of polyethylene terephthalate or Teflon to irradiate light through this film on said composition may be mentioned. In addition, it is all right to irradiate light to the composition through light transmitting window in an inert atmosphere of oxygen substituted with inert gas such as nitrogen gas or carbonic acid gas. In order to complete polymerization of reactive composition up to higher than about 99.7% conversion rate by the latter method, it is

necessary to set the oxygen concentration in this irradiation atmosphere to less than 5000 ppm. Molecular weight of polymer product of said composition given by light irradiation declines with increase in atmospheric oxygen concentration. In order to set the molecular weight to the same level as molecular weight of product by polymerization in totally inert atmosphere, it is necessary to set the atmospheric oxygen concentration to lower than 1000 ppm. Furthermore, top surface portion with very thin reactive composition explained above is more easily affected with reaction hindrance by oxygen than that of inside of polymer to show a decline in cohesive force. In order for this top surface portion to show the same level of cohesive property as that of inside, it is recommended to set the atmospheric oxygen concentration to lower than 300 ppm.

[0043]

Because isobornyl acrylate is compounded in the present invention's compounding composition, difference in dissolution parameter with olefin surface remains small, and above all, stress relaxation property of polymer becomes high level to enable to improve olefin adhesive properties.

[0044]

[Examples]

Example which show examples of the present invention and comparative examples which show comparison are explained below to explain present invention more concretely.

[0045]

Measuring methods of physical properties in the example are explained below.

(1) Adhesive properties to PP curved plane

On a curved plane sheet to which 190 mm width groove, a PP sheet with 200 mm width and 3 mm thickness is fitted, a test sample prepared by pasting aluminium sheet with 20 mm x 150 mm x 0.3 mm on double coated tape sample was pasted, and after a 2 Kg press roller was moved for complete round motion, "peel length" after 24 hours was measured.

(2) Pressure-sensitive adhesive force

On a PET film with 25  $\mu$ m thickness and 30 mm width, tablet-form tape with 25 mm width was pasted; and this was pasted to a test panel, and was peeled after 1 hours of aging. SP pressure-sensitive adhesive force, PP pressure-sensitive adhesive force, and vinyl chloride pressure-sensitive adhesive force were measured.

## [0046] [Example 1]

A compounding composition of 75 parts by weight 2-ethyl hexyl acrylate, 10 parts by weight carboxy ethyl acrylate, 15 parts by weight isobornyl acrylate, and 1.34 parts by weight photopolymerization initiator Dalocure 2959 (brand name made by Merc Co.) was irradiated with light beforehand to tackify to possible coating viscosity (about 400 cps), and then, the composition was coated on a PET substrate treated with mold release treatment with 38 micron thickness by a comma coater. A super high pressure mercury lamp was used as a light source in an insert zone with 200 ppm oxygen concentration, and height of the lamp was adjusted so the lamp intensity on irradiation plane would be 15 mW/cm<sup>2</sup> (intensity value measured with light intensity measuring device UVR (made by Tokyo Kogaku Kikai K.K.) that shows maximum sensitivity at 365 nm); and this was irradiated with UV ray for 1.5 minutes to give a tape sample. Rate of residual monomer in the sample of this time was 0.3 %.

## [0047] [Example 2]

The same operation as explained in the example 1 was conducted on a compounding composition of 84 parts by weight 2-ethyl hexyl acrylate, 10 parts by weight carboxyethyl acrylate, 6 parts by weight isobornyl acrylate, and 34 parts by weight photopolymerization initiator Dalocure 2959 (brand name made by Merc Co.) to give a tape sample. Rate of residual monomer in the sample of this time was 0.3 %.

## [0048] [Comparative example 1]

The same operation as explained in the example 1 was conducted on a compounding composition of 82 parts by weight 2-ethyl hexyl acrylate, 10 parts by weight carboxyethyl acrylate, 8 parts by weight N-vinyl pyrrolidone, and 1.34 parts by weight photopolymerization initiator Dalocure 2959 (brand name made by Merc Co.) to give a tape sample. Rate of residual monomer in the sample of this time was 0.3 %.

## [0049] [Comparative example 2]

The same operation as explained in the example 1 was conducted on a compounding composition of 87 parts by weight 2-ethyl hexyl acrylate, 10 parts by weight carboxyethyl acrylate, 3 parts by weight N-vinyl pyrrolidone, and 1.34 parts by weight photopolymerization initiator Dalocure 2959 (brand name made by Merc Co.) to give a tape sample. Rate of residual monomer in the sample of this time was 0.3%.

## [0050]

Tape samples of examples 1 and 2, and comparative examples 1 and 2 were measured for adhesive properties to PP curved plane, 80°C holding power, SP pressure-sensitive adhesive force, PP pressure-sensitive adhesive force, and vinyl chloride pressure-sensitive adhesive force. Results are shown in Table 1.

[0051]

[Table 1]

	examples		comparative examples	
	1	2	1	2
curved plane adhesive properties (cm/24 hr)				
peeling	0	0	0	0
80°C holding power (hr)	<24 hrs	<24 hrs	<24 hrs	<24hrs
SP pressure-sensitive adhesive force (gf/25mm)	2580	2590	2330	2200
PP pressure-sensitive adhesive force (gf/25mm)	1440	1500	950	1050
vinyl chloride pressure-sensitive adhesive force (gf/25mm)	1850	1790	1320	1400

According to Table 1, although tape samples of comparative examples 1 and 2 show excellent PP pressure-sensitive adhesive properties to PP curved plane and 80°C holding power, they show poor PP pressure-sensitive adhesive force and vinyl chloride pressure-sensitive adhesive force. To this, tape samples of examples 1 and 2 show excellent adhesive properties to PP curved plane and 80°C holding power as well as excellent SP pressure-sensitive adhesive force, PP pressure-sensitive adhesive force, and vinyl chloride pressure-sensitive adhesive force.

[0052]

[Effects of the invention]

Because isobornyl acrylate is compounded in the present invention's photopolymerizable composition, it is possible to product acryl group viscoelastic product that maintains excellent adhesive properties to PP curved plane, high temperature holding power, SP pressure-sensitive adhesive force and higher performance on pressure-sensitive adhesive force to olefin such as pressure-sensitive adhesive force to PP and pressure-sensitive adhesive force to vinyl chloride.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開 号

特開平5-310810

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/48	M D J	7442-4 J		
220/12	M M C	7242-4 J		
220/18	M M G	7242-4 J		
220/28	M M V	7242-4 J		
C 0 9 J 4/02	J B L	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-121978

(22)出願日 平成4年(1992)5月14日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 加島 正勝

京都府京都市南区吉祥院八反田町8

(72)発明者 中壽賀 章

京都府宇治市横島町本屋敷51-10

(54)【発明の名称】 光重合性組成物及び粘弾性製品の製造方法

(57)【要約】

【目的】 光重合開始剤を含み、溶剤を実質的に含まない粘弾性製品製造用の光重合性組成物であって、対P P曲面接着性、高温保持力、S P粘着力に優れ、かつ、対ポリオレフィン粘着力についても高性能であるアクリル系粘弾性製品を得ることができる新規な光重合性組成物を提供する。

【構成】 (1) イソボルニルアクリレート(a) 5~40重量%; (2) 前記(a) 以外の、アルキル基の炭素数が1~14である(メタ)アクリル酸アルキルエステルよりなる群から選択される少なくとも1種のアクリレート系モノマー(b) 20~93重量%; (3) 前記(a) および前記(b) と共重合可能な不飽和2重結合を有するビニル系モノマー(c) 2~40重量%; (4) 前記(a)、前記(b) および前記(c) の総和100重量部に対して、光重合開始剤(d) 0.001~5重量部:上記(1)、(2)、(3) および(4) を含むことを特徴とする光重合性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) イソボルニルアクリレート(a) 5～40重量%

(2) 前記(a)以外の、アルキル基の炭素数が1～14であるアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルよりなる群から選択される少なくとも1種のアクリレート系モノマー(b) 20～93重量%

(3) 前記(a)および前記(b)と共重合可能な不飽和2重結合を有するビニル系モノマー(c) 2～40重量%

(4) 前記(a)、前記(b)および前記(c)の総和100重量部に対して、光重合開始剤(d) 0.001～5重量部

上記(1)、(2)、(3)および(4)を含むことを特徴とする光重合性組成物。

【請求項2】 請求項1記載の光重合性組成物に紫外線を照射する、アクリル系粘弾性製品の製造方法。

【請求項3】 請求項2記載の製造方法で得られるアクリル系粘弾性製品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アクリレート系の光重合性組成物に関し、さらに詳しくは、高速反応条件においても高性能を発現できる光重合性組成物の配合、ならびにそれより得られる粘弾性製品に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル系ポリマーからなる粘弾性製品として、例えば、アクリル系粘着剤、アクリル系粘着テープ、アクリル系粘着シート、両面粘着テープ、発泡体類の粘着加工製品などがよく知られている。

【0003】アクリル系粘着剤は、アクリル系ポリマーを主成分としているため、耐光性、耐候性、耐油性などに優れており、また、プラスチックフィルムや紙などを表面基材としたアクリル系粘着テープは、粘着力、凝集力などの粘着性能、および耐熱性、耐候性などの耐老化性能に優れているため、広く使用されている。

【0004】これらの粘弾性製品として代表的なアクリル系粘着テープを例にとると、該粘着テープは、一般に、アクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルなどのアクリレート系モノマーを主成分とするモノマー組成物を、有機溶剤で溶液重合して得られる粘着剤溶液、または、水系で乳化重合して得られるエマルジョンを、基材に塗布または含浸し、これを加熱乾燥して製造されている。

【0005】上記の製造方法のうち、粘着剤溶液を用いる場合は、基材に塗布または含浸した粘着剤溶液を高温で乾燥するのに多大なエネルギーが消費され、また、溶剤による大気汚染を防止するために、大規模な回収装置が必要である。しかも、溶剤は引火しやすいため、安全保持のために充分な安全装置を必要とする。

【0006】一方、エマルジョンを用いる場合は、水を

蒸発させるには、溶剤を用いる場合よりもさらに大きなエネルギーを必要とし、また、性能面でも重合時に混入する乳化剤により耐水性が低下する。しかも、水溶性モノマーが使用できないため、モノマー種が限定され、粘着テープに要求される多種多様なニーズへの対応性が乏しいという欠点があった。

【0007】このようなテープ製造方法の問題を解決するための方法として、アクリレート系モノマーを基材に塗布したのちに、アクリル系モノマーを光によって現場重合する製造方法が提案されている。この方法によれば、特開平1-121386号公報および特開平2-18486号公報に記載されているように、溶剤を用いることなく粘着テープを製造できるため、前記の有機溶剤または水の使用に伴う問題点は解消される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法においては、酸素によって重合阻害が起こるという問題があるので、光透過性フィルムで覆うか、またはN<sub>2</sub>などのイナート気流中で重合を行う必要がある。前者の光透過性フィルムで覆う方法は、酸素阻害の影響を受けないという点では理想的であるが、重合収縮により均一膜厚の薄膜を造ることが難しいという欠点がある。後者のイナート気流中での重合では気流によるモノマー蒸発により表層部分に組成差が生じ易く、このため得られる粘弾性製品の表面の粘着性能が一定しないという欠点があり、例えば、粘弾性製品が両面粘着テープの場合には、表裏で粘着性能に差ができるという欠点があった。

【0009】このことを解決するために、光重合性組成物の中のアクリル酸等の低沸点モノマーを、カルボキシエチルアクリレートのような比較的高沸点のカルボキシル基含有不飽和モノマーに替えるという方法が、特願平3-7792号に本出願人により提案されている。

【0010】しかしながら、例えばN-ビニルピロリドンやカルボキシエチルアクリレートを用いた配合系では、上記の問題は解決され、しかもSP粘着力は高性能を示すが、対PP、対塩ビなどの対ポリオレフィン粘着力はあまり良くないという欠点があった。この欠点を解決するために、これらの配合系で光重合時のランプ強度を変化させたり、N-ビニルピロリドン配合比を増減させてみたがやはりオレフィン接着性の向上はみられなかった。

【0011】本発明の目的は、光重合開始剤を含み、溶剤を実質的に含まない粘弾性製品製造用の光重合性組成物であって、対PP曲面接着性、対SP高温保持力、SP粘着力が高性能であるとともに、対PP、対塩ビなどの対ポリオレフィン粘着力についても高性能であるアクリル系粘弾性製品を得ることができる新規な光重合性組成物を提供することにある。

【0012】本発明の今1つの目的は、該光重合性組成物を用いたアクリル系粘弾性製品とその製造方法を提供



することにある。

【0013】本発明者は、鋭意研究した結果、光重合性モノマー組成物にイソボルニルアクリレートに不可欠成分として配合させることにより、上記目的を達成できることを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0014】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば、

- (1) イソボルニルアクリレート(a) 5~40重量%
- (2) 前記(a)以外の、アルキル基の炭素数が1~14であるアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルよりなる群から選択される少なくとも1種のアクリレート系モノマー(b) 20~93重量%
- (3) 前記(a)および前記(b)と共重合可能な不飽和2重結合を有するビニル系モノマー(c) 2~40重量%
- (4) 前記(a)、前記(b)および前記(c)の総和100重量部に対して、光重合開始剤(d) 0.001~5重量部

上記(1)、(2)、(3)および(4)を含むことを特徴とする光重合性組成物が提供せられる。

【0015】また、本発明によれば、上記の組成物に紫外線を照射するアクリル系粘弾性製品の製造方法、および、該製造方法で得られるアクリル系粘弾性製品が提供せられる。

【0016】以下、本発明による光重合性組成物を構成する各成分および同組成物の光重合方法について詳しく説明する。

【0017】【イソボルニルアクリレート(a)】本発明の必須の構成成分であり、イソボルニルアクリレート(a)の配合割合は、5~40重量%であり、好ましくは5~30重量%である。

【0018】【アクリレート系モノマー(b)】アクリレート系モノマー(b)は本発明組成物のモノマー主成分であり、公知の光重合アクリル粘弾性製品の製造に用いられるものである。

【0019】アクリレート系モノマーとしては、アルキル基の炭素数が1~14、好ましくは4~12のアクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルが用いられる。これらのアクリレート系モノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニルなどを挙げることができる。

【0020】これらモノマーは、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。粘着性と凝集性のバランスなどから、通常、ホモポリマーのガラス転移温度が-50℃以下のアクリル酸アルキルエステルを主成分とし、コモノマーとして、低級アルキル基の(メタ)アクリル酸エステルや下野のビニル系モノマーを用いる

ことが好ましい。

【0021】本発明において、アクリレート系モノマー(b)の配合割合は、20~93重量%であり、好ましくは50~93重量%である。

【0022】【ビニル系モノマー(c)】前記(a)および前記(b)のモノマーと共重合可能な他のビニル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-置換アクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、カルボキシエチルアクリレート、N-ビニルピロリドン、マレイン酸、イタコン酸、N-メチロールアクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレートなどを例示することができる。

【0023】これらのビニル系モノマーの中で特に好ましいものはアクリル酸、カルボキシル基含有単官能アクリル酸エステルであり、このようなカルボキシル基含有アクリル酸エステルとして、カルボキシエチルアクリレートやカルボキシプロピルアクリレートなどのカルボキシルアルキルアクリレート、ω-カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレートやコハク酸モノヒドロキシエチルアクリレートなどのジカルボン酸とモノヒドロキシルアルキルアクリレートのエステルなどを挙げることができる。

【0024】また、ガラス転移温度の低い重合体を形成するビニル系モノマー、例えば、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、ふつ素アクリレート、シリコンアクリレートなどのビニル系モノマーが用いられてもよい。

【0025】これらビニル系モノマーは、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0026】本発明において、ビニル系モノマー(c)の配合割合は、2~40重量%であり、好ましくは2~20重量%である。

【0027】【光重合開始剤(d)】単官能光重合開始剤としては、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン[ダロキユア2959:メルク社製]; α-ヒドロキシ-α, α'-ジメチルアセトフェノン[ダロキユア1173:メルク社製]; メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどのアセトフェノン系開始剤; ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル系開始剤; ベンジルジメチルケタールなどのケタール系開始剤; その他、ハロゲン化ケトン、アシルホスフィノキシド、アシルホスフォナートなどを例示することができる。

【0028】本発明において、光重合開始剤(d)の配合割合は、前記(a)、前記(b)および前記(c)のモノマー総和100重量部に対して、0.001~5重量部であ

り、好ましくは0.1~2重量部である。

【0029】光重合反応において、光照射するランプ強度が一定条件の場合、得られるポリマーの分子量は配合する開始剤量の平方根に反比例する。言い換えれば、目的とする粘着剤ポリマーの分子量は開始剤量で制御することができる。

【0030】【架橋剤】本発明の光重合性組成物においては、耐熱性や高温での凝集力を増加させるために、上記の光重合開始剤とともに、架橋剤として多官能ビニル化合物が配合されることが好ましい。

【0031】このような架橋剤としては、例えば、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、その他エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレートなどを挙げるができる。

【0032】かかる架橋剤は、一般に、前記モノマー成分100重量部に対して、5重量部以下配合させる。光重合反応において、ポリマー分子間に架橋結合が生じ、粘弾性製品の耐熱性が向上する。粘弾性製品が粘着テープの場合には、高温での凝集力が増加し、高温での保持力が向上する。

【0033】【粘着付与樹脂(タッキファイア)】本発明による光重合性組成物には、タッキファイアと呼ばれる粘着付与樹脂が配合されることが好ましい。

【0034】本発明で用いられるタッキファイアとしては、ロジン系樹脂、変成ロジン系樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変成テルペン樹脂、C<sub>6</sub>およびC<sub>8</sub>系石油樹脂、クマロン樹脂、スチレン系樹脂、イソブレン系樹脂などがある。

【0035】【その他の添加剤】本発明による光重合性組成物には、増粘剤やチキソトロップ剤、増量剤や充填剤などの通常用いられる添加剤が配合されてもよい。

【0036】増粘剤としては、アクリルゴム、エポキソルヒドリンゴム、イソブレンゴム、ブチルゴムなどが用いられる。

【0037】チキソトロップ剤としては、コロイドシリカ、ポリビニルピロリドンなどが用いられる。

【0038】増量剤としては、炭酸カルシウム、酸化チタン、クレイなどが用いられる。

【0039】充填剤としては、ガラスバルン、アルミナバルン、セラミックバルンなどの無機中空体；ナイロンビーズ、アクリルビーズ、シリコンビーズなどの有機球状体；塩化ビニリデンバルン、アクリルバルンなどの有機中空体；ポリエステル、レーヨン、ナイロンなどの単

繊維などが用いられる。

【0040】【光重合プロセス条件】光照射に用いられるランプとしては、光重合開始剤の吸光波長と同じ領域(400nm以下)に発光分布を有するものが用いられ、その例としては低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプなどが用いられる。この中でも超高圧水銀灯は開始剤の活性波長領域の光を効率よく発光し、得られる高分子の粘弾性的性質を架橋により低下させるような短波長の光や、反応組成物を加熱蒸発させるような長波長の光を多く発光しないために好ましい。特にこのランプの効果はランプに循環水のジャケットを付設したいわゆる水冷式において発揮される。

【0041】上記ランプによる反応性組成物への照射強度は、得られるポリマーの重合度を左右する因子であり、目的製品の性能毎に適宜制御される。通常のアセトフェノン基を有する開裂型の開始剤を配合した場合、その開始剤の光分解に有効な波長領域(開始剤によって異なるが通常365~420nmの光が用いられる)の光強度は0.1~100mW/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

【0042】本発明における光重合は、空気中の酸素または反応性組成物中に溶存する酸素により阻害される。このため、光照射は酸素の反応阻害を消去し得る手法を用いて実施されねばならない。その手法の1つとして、反応性組成物をポリエチレンテレフタレートやテフロン製のフィルムによって覆い酸素との接触を断ち、光はこのフィルムを通して該組成物へ照射する方法がある。また、窒素ガスや炭酸ガスのような不活性なガスにより酸素を置換したイナート雰囲気において、光透過性の窓を通して組成物に光を照射してもよい。後者の方法において反応性組成物の重合が転化率99.7%以上になる程度まで十分に完結されるためには、この照射雰囲気の酸素濃度は5000ppm以下である必要がある。該組成物の光照射によって得られた高分子生成物の分子量は、雰囲気酸素濃度の増加とともに低下する。完全にイナートな雰囲気での重合による生成物の分子量と同程度の分子量にするためには雰囲気酸素濃度は1000ppm以下である必要がある。さらに該反応性組成物の極薄い表層部分は重合体内部よりも酸素による反応阻害を受け易く凝集力が低下する。この表層部分が内部と同程度に凝集性を有するためには、雰囲気酸素濃度は300ppm以下であることが望ましい。

【0043】

【作用】本発明の配合組成物は、イソボルニルアクリレートが配合されていることにより、オレフィン表面との溶解パラメーターとの差が小さく、しかも、ポリマーの応力緩和性も高度となり、オレフィン接着性を向上することができる。

【0044】

【実施例】つぎに、本発明の一例を示す実施例およびこれとの比較を示す比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0045】まず、実施例における物性測定法について記す。

(1) 対PP曲面接着性

幅190mmの溝に、幅200mm・厚さ3mmのPP板をはめこんだ曲面板に、20mm×150mm×0.3mmのアルミ板に両面テープサンプルを貼ったテストサンプルを貼り付け、2Kgの圧着ローラーを1往復させた後、24時間後の“剥がれ長さ”を測定した。

(2) 粘着力

厚さ25μm・幅30mmのPETフィルムに25mm幅の短冊状テープを貼り付け、それをテストパネルに貼り付け、1時間養生後引き剥がした。SP粘着力、PP粘着力および塩ビ粘着力を測定した。

【0046】【実施例1】2-エチルヘキシルアクリレート75重量部、カルボキシエチルアクリレート10重量部、イソボルニルアクリレート15重量部および光重合開始剤ダロキュア2959（メルク社製、商品名）1.34重量部からなる配合組成物に、予め照射し塗工可能な粘度（およそ400cps）まで増粘したのち、組成物をコンマコートで38ミクロンの厚みの離型処理を施したPET基材上に塗工した。これに酸素濃度200ppmのイナートゾーンで超高压水銀灯を線源として用い、その照射面のランプ強度が15mW/cm<sup>2</sup>（365nmに最大感度を有する光強度測定器UVR-1（東京光学機械社製）にて測定した強度値）となるようにランプ高さを設定し、1.5分間紫外線を照射し、\*

\*テープサンプルを得た。このときのサンプル中の残存モノマー量は0.3%であった。

【0047】【実施例2】2-エチルヘキシルアクリレート84重量部、カルボキシエチルアクリレート10重量部、イソボルニルアクリレート6重量部および光重合開始剤ダロキュア2959（メルク社製、商品名）1.34重量部からなる配合組成物に、実施例1と同様の操作を行い、テープサンプルを得た。このときのサンプル中の残存モノマー量は0.3%であった。

【0048】【比較例1】2-エチルヘキシルアクリレート82重量部、カルボキシエチルアクリレート10重量部、N-ビニルピロリドン8重量部および光重合開始剤ダロキュア2959（メルク社製、商品名）1.34重量部からなる配合組成物に、実施例1と同様の操作を行い、テープサンプルを得た。このときのサンプル中の残存モノマー量は0.3%であった。

【0049】【比較例2】2-エチルヘキシルアクリレート87重量部、カルボキシエチルアクリレート10重量部、N-ビニルピロリドン3重量部および光重合開始剤ダロキュア2959（メルク社製、商品名）1.34重量部からなる配合組成物に、実施例1と同様の操作を行い、テープサンプルを得た。このときのサンプル中の残存モノマー量は0.3%であった。

【0050】実施例1、2および比較例1、2のテープサンプルそれぞれについて、対PP曲面接着性、80℃保持力、SP粘着力、PP粘着力および塩ビ粘着力を測定した。結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

	曲面接着性 (cm/24hr)	80℃保持力 (hr)	SP粘着力 (gf/25mm)	PP粘着力 (gf/25mm)	塩ビ粘着力 (gf/25mm)
実施例1	はがれ0	24時間以上	2580	1440	1850
実施例2	はがれ0	24時間以上	2590	1500	1790
比較例1	はがれ0	24時間以上	2330	950	1320
比較例2	はがれ0	24時間以上	2200	1050	1400

表1より、比較例1および2のテープサンプルは、対PP曲面接着性、80℃保持力には優れているが、PP粘着力および塩ビ粘着力は劣っている。これに対して、実施例1および2のテープサンプルは、対PP曲面接着性、80℃保持力に優れると同時に、SP粘着力、PP粘着力および塩ビ粘着力にも優れている。

【0052】

【発明の効果】本発明の光重合性組成物は、イソボルニルアクリレートが配合されているので、対PP曲面接着性、高温保持力、SP粘着力に優れると同時に、対PP粘着力および対塩ビ粘着力などの対オレフィン粘着力についても高性能を保持したアクリル系粘弾性製品を製造することができる。

